

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 9/16, 9/00, 9/14 // (C08J 9/16, C08L 25:04)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/51735 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. November 1998 (19.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02458		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Mai 1997 (14.05.97)		
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GLÜCK, Guiscard [DE/DE]; An den Mühlwegen 11, D-55129 Mainz (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, D-67281 Kirchheim (DE). KAEMPFER, Knut [DE/DE]; Petersstrasse 1, D-67065 Ludwigshafen (DE). NAEGELE, Dieter [DE/DE]; Skellstrasse 6, D-67550 Worms (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
		(73) Veröffentlichung: Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: EXPANDABLE STYRENE POLYMERS CONTAINING GRAPHITE PARTICLES

(54) Bezeichnung: GRAPHITPARTIKEL ENTHALTENDE EXPANDIERBARE STYROLPOLYMERISATE

(57) Abstract

The invention relates to particular expandable styrene polymers containing homogeneously distributed graphite particles. Said styrene polymers can be treated to form self-extinguishing foams with a density ≤ 35 g/l.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten und zu selbstverlöschenden Schaumstoffen mit einer Dichte von ≤ 35 g/l verarbeitet werden können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft teilchenförmige, Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate in Partikelform, ihre Herstellung sowie daraus hergestellte Schaumstoffe.

- 10 Polystyrolpartikelschaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und haben sich auf vielen Gebieten bewährt. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe erfolgt durch Aufschäumen von mit Treibmitteln imprägnierten Polystyrolpartikeln und das nachfolgende Verschweißen der so hergestellten Schaumpartikel zu Formkörpern. Ein wesentliches Einsatzgebiet ist die Wärmedämmung im Bauwesen.

Bei vielen Anwendungen von Schaumstoffen, insbesondere im Bauwesen, wird gefordert, daß die Schaumstoffe selbstverlöschend sind. Es ist zwar bekannt, daß dies durch Zusatz von Flammenschutz-

- 20 mitteln, z.B. von Bromverbindungen erreicht werden kann; ob ein Schaumstoff einen bestimmten Brandtest besteht, hängt jedoch von verschiedenen Faktoren, wie Zusammensetzung und Dichte des Schaumstoffs, Art und Menge des Flammenschutzmittels, sowie Art und Menge weiterer Zusatzstoffe ab.

25

- Die zur Wärmedämmung eingesetzten Schaumstoffplatten aus Polystyrolpartikelschaum haben zumeist Dichten von mindestens 30 g/l, da bei diesen Dichten die Wärmeleitfähigkeit des Polystyrolpartikelschaums ein Minimum aufweist. Aus Gründen der Materialeinsparung wäre es wünschenswert, Schaumstoffplatten mit geringeren Dichten, insbesondere ≤ 15 g/l, zur Wärmeisolation einzusetzen. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe ist technisch kein Problem. Derartige Schaumstoffplatten mit geringerer Dichte weisen jedoch eine drastisch verschlechterte Wärmedämmfähigkeit auf, so daß sie die Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (DIN 18 164, Teil 1) nicht erfüllen.

- Nun ist es bekannt, die Wärmeleitfähigkeit von Schaumstoffen durch Einbau von athermanen Materialien, wie Ruß, Metalloxiden, Metallpulver oder Farbstoffpigmenten, zu vermindern.

- So werden in EP-A 372 343 Polystyrolschaumstoffe beschrieben, die 1 bis 25 Gew.-% Ruß enthalten. Der Ruß hat eine Partikelgröße von 10 bis 100 nm und eine Oberfläche von 10 bis 1500 m²/g. Die dort beschriebenen Polystyrolschaumstoffe werden vorwiegend nach dem Extrusionsverfahren hergestellt und weisen vorzugsweise eine Dichte von 32 - 40 g/l, wie sie für diese Schäume typisch ist,

2

auf. Der Zusatz von Flammenschutzmitteln wird zwar erwähnt; die in den Beispielen beschriebenen Polystyrol-Partikelschaumstoffe mit einem Gehalt von 1,7 Gew.-% Hexabromcyclododecan bestehen jedoch den Brandtest B2 nach DIN 4102) nicht.

5

In WO 94/13721 werden ähnliche Schäume beschrieben, wobei die Größe der Rußpartikel > 150 nm ist.

In EP-A 620 246 werden Formkörper aus Polystyrol-Partikelschaum
10 beschrieben, die ein partikelförmiges athermanes Material, insbesondere Ruß, daneben aber auch Graphit, enthalten. Die Dichte der Formkörper liegt unter 20 g/l. Bevorzugt erfolgt das Einarbeiten der Partikel in die Formkörper durch Oberflächenbeschichtung der vorgeschäumten Polystyrolperlen oder durch Einbetten in
15 das noch nicht aufgeschäumte Polystyrol-Granulat. Diese Verteilung der Partikel an der Oberfläche führt jedoch zu einer starken Verschlechterung der Verschweißung der vorgeschäumten Perlen und folglich zu Schaumstoffen geringer Güte, außerdem kann es zu einem Abrieb von der Oberfläche des Formkörpers kommen. Die
20 Partikel sind in beiden Fällen jedenfalls nicht homogen im Innern der Polystyrolteilchen verteilt; ein Zusatz von Flammenschutzmitteln ist nicht beschrieben.

Ein ähnliches Verfahren beschreibt die GB-A 1 588 314, wonach an-
25 tistatische Polystyrolschaumstoffe durch Beschichten von ungeschäumten oder vorgeschäumten Partikeln mit einer Graphit-Suspension hergestellt werden.

Der Erfahrung lag die Aufgabe zugrunde, Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerivate bereitzustellen, die zu Polystyrolpartikelschäumen sowohl mit niedriger Dichte als auch mit niedriger Wärmeleitfähigkeit verarbeitet werden können, welche gute Verarbeitungseigenschaften, gute physikalische Eigenschaften und insbesondere sehr gute Brandschutzeigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerivate, die Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten und zu Schaumstoffen mit einer Dichte von < 35 g/l verarbeitet werden können, welche vorzugsweise selbstverlöschend sind und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) bestehen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerivate sowie die aus ihnen hergestellten Polystyrol-Partikelschäume.

Unter expandierbaren Styrolpolymerisaten werden Treibmittel enthaltende Styrolpolymerivate verstanden.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerivate enthalten 5 als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrolcopolymenate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder α -Methylstyrol. Auch Blends aus Polystyrol und anderen Polymeren, insbesondere 10 mit Kautschuk und Polyphenylenether sind möglich.

Die Styrolpolymerivate können die üblichen und bekannten Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Flammenschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Kettenüberträger, Treib- 15 mittel, Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien.

Die expandierbaren Partikel werden mit den üblichen und bekannten Beschichtungsmitteln beschichtet, beispielsweise Metallstearaten, Glycerinestern und feinteiligen Silikaten.

20 Die Partikelgröße liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 - 2 mm.

Der eingesetzte Graphit hat vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 50 μm , insbesondere von 2,5 bis 12 μm , ein Schüttgewicht von 100 bis 500 g/l und eine spezifische Oberfläche von 5 bis 20 m^2/g . Es kann Naturgraphit oder gemahlener synthetischer Graphit eingesetzt werden. Die Graphitpartikel sind im Styrolpolymerisat vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 8 Gew.-% enthalten. Überraschenderweise hat 30 sich gezeigt, daß Graphitpartikel selbst in Mengen von weniger als 0,5 Gew.-% wirksam sind.

Ein Problem bei der Verwendung von Graphitpartikeln besteht in der leichten Brennbarkeit der Graphitpartikel enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe. So war es bislang nicht möglich, mit Graphit enthaltenden Polystyrolschaumstoffen die für den Einsatz im Bauwesen notwendigen Brandtests (B1 und B2 nach DIN 4102) zu bestehen.

40 Zur Behebung dieses Mangels werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung den expandierbaren Styrolpolymerisaten Flammenschutzmittel, insbesondere solche auf Basis organischer Bromverbindungen, zugesetzt. Der Zusatz der Bromverbindung (ohne Synergist) sollte in einer Menge von mehr als 3 Gew.-%, bezogen 45 auf das Gewicht der expandierbaren Styrolpolymerivate, erfolgen. Mit der üblichen Menge Flammeschutzmittel wird B1 und B2 verfehlt.

4

Die organischen Bromverbindungen sollen einen Bromgehalt von \geq 70 Gew.-% aufweisen.

Überraschenderweise führt diese Menge an Flammenschutzmitteln zu keinerlei Beeinträchtigung der mechanischen Kennwerte der Fuß
enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe.

Insbesondere geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, Penta-
10 brommonochlorcyclohexan, Pentabromphenylallylether.

Die Wirkung der bromhaltigen Flammenschutzmittel wird durch Zusatz von C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindungen erheblich verbessert. Beispiele geeigneter Flammenschutzsynergisten sind Dicumyl
15 und Dicumylperoxid. Eine bevorzugte Kombination besteht aus 0,6 bis 5 Gew.-% organischer Bromverbindung und 0,1 bis 1,0 Gew.-% der C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen expandierbaren Styrol-
20 polymerisate kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform vermischt man die Graphitpartikel mit einer Schmelze des Styrolpolymerisates, vorzugsweise in einem Extruder. Dabei wird gleichzeitig das Treibmittel in die
25 Schmelze zudosiert. Man kann die Graphitpartikel auch in eine Schmelze von treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat einarbeiten, wobei zweckmäßigerweise ausgesiebte Randfraktionen eines Perlpektrums von bei einer Suspensionspolymerisation entstandenen treibmittelhaltigen Polystyrolperlen eingesetzt werden. Die
30 Treibmittel und Graphitpartikel enthaltende Polystyrolschmelze wird ausgepreßt und zu treibmittelhaltigem Granulat zerkleinert. Da Graphit stark nukleierend wirkt, sollte nach dem Auspressen unter Druck rasch abgekühlt werden, um ein Aufschäumen zu vermeiden. Man führt daher zweckmäßigerweise eine Unterwassergranulierung
35 unter Druck durch.

Es ist auch möglich, den Graphitpartikel enthaltenden Styrolpolymerisaten das Treibmittel in einem gesonderten Verfahrensschritt zuzusetzen. Hierbei werden die Granulate dann vorzugsweise in wässriger Suspension mit dem Treibmittel imprägniert.

In allen drei Fällen kann man die feinteiligen Graphitpartikel direkt der Polystyrolschmelze zusetzen. Man kann die Graphitpartikel auch in Form eines Konzentrats in Polystyrol der Schmelze
45 zusetzen. Bevorzugt werden aber Polystyrolgranulat und Graphit-

5

partikel zusammen in einen Extruder eingegeben, das Polystyrol aufgeschmolzen und mit dem Graphit vermischt.

- Es ist grundsätzlich auch möglich, die Graphitpartikel bereits im
5 Verlauf der Suspensionspolymerisation zu inkorporieren. Sie kön-
nen hierbei vor der Suspendierung dem monomeren Styrol zugesetzt
oder im Verlaufe, bevorzugt während der ersten Hälfte des Polyme-
risationszyklus, dem Reaktionsansatz zugefügt werden. Das Treib-
mittel wird bevorzugt im Verlaufe der Polymerisation zugegeben,
10 es kann jedoch auch hinterher dem Styrolpolymerisat einverleibt
werden. Dabei hat es sich gezeigt, daß es für die Stabilität der
Suspension günstig ist, wenn bei Beginn der Suspensionspolymeri-
sation eine Lösung von Polystyrol (bzw. einem entsprechenden
Styrolcopolymerisat) in Styrol (bzw. der Mischung von Styrol mit
15 Comonomeren) vorliegt. Bevorzugt geht man dabei von einer 0,5 bis
30, insbesondere 5 bis 20 gew.-%igen Lösung von Polystyrol in
Styrol aus. Man kann dabei frisches Polystyrol in Monomeren auf-
lösen, zweckmäßigerweise setzt man aber sogenannte Randfraktionen
ein, die bei der Auf trennung des bei der Herstellung von
20 expandierbarem Polystyrol anfallenden Perlenspektrums als zu große
oder zu kleine Perlen ausgesiebt werden. In der Praxis haben der-
artige nicht verwertbare Randfraktionen Durchmesser von größer
als 2,0 mm bzw. kleiner als 0,2 mm. Auch Polystyrol-Recyclat und
Schaumpolystyrol-Recyclat können eingesetzt werden. Eine andere
25 Möglichkeit besteht darin, daß man Styrol in Substanz bis zu
einem Umsatz von 0,5 bis 70 % vorpolymerisiert und das Vor-
polymerisat zusammen mit den Graphitpartikeln in der wässrigen
Phase suspendiert und auspolymerisiert.

30 Das Treibmittel wird in den üblichen Mengen von etwa
3 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, zugesetzt.
Als Treibmittel eingesetzt werden üblicherweise aliphatische Koh-
lenwasserstoffe mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoff-
atomen.

35 Die erfindungsgemäßen expandierbaren, Ruß enthaltenden Styrol-
polymerivate können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von
5 - 35 g/l, bevorzugt von 8 bis 25 g/l und insbesondere von
10 - 15 g/l, verarbeitet werden.

40 Hierzu werden die expandierbaren Partikel vorgeschäumt. Dies ge-
schieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in
sogenannten Vorschäumern.

45

6

Die so vorgeschäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgeschäumten Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach Abkühlen können die Formteile entnommen werden.

5

Ein weiterer überraschender Effekt des Zusatzes von Graphitpartikeln besteht darin, daß dadurch die Kühlzeit beim Entformen von verschweißten Schaumstoffblöcken verringert werden kann. So führt beispielsweise ein Zusatz von 0,5 bis 5 Gew.-% Graphit zu einer 10 Verkürzung der Kühlzeit von 10 bis 90 %.

Die aus den erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisaten hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende Wärmeisolierung aus. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich 15 bei niedrigen Dichten. So konnte durch Zusatz von 2 Gew.-% Graphit zu einem expandierbaren Styrolpolymerisat mit einer Dichte des Schaumstoffs von 10 g/l die Wärmeleitfähigkeit von 44 mW/m·K auf unter 35 mW/m·K gesenkt werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polystyrolpartikel-schaumstoffe mit einer Dichte von < 35 g/l, die in homogener Verteilung 0,05 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel enthalten, deren Wärmeleitfähigkeit soweit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164, Teil 1, Tabelle 4) genügen, und die vorzugsweise selbstverlöschend sind und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) erfüllen.

Durch die Möglichkeit, bei gleicher Wärmeleitfähigkeit die Dichte der Styrolpolymerisate deutlich zu verringern, lassen sich Materialeinsparungen realisieren. Da im Vergleich mit herkömmlichen 30 expandierbaren Styrolpolymerisaten die gleiche Wärmedämmung mit wesentlich geringeren Schüttdichten erreicht werden kann, können mit dem erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Polystyrol-partikeln dünnerne Schaumstoffplatten eingesetzt werden, was eine 35 Raumeinsparung ermöglicht.

Überraschenderweise lassen sich die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate völlig problemlos zu Schaumstoffen geringer Dichte verarbeiten. Es kommt weder zu Treibmittelverlusten 40 noch zu Störungen der Zellstruktur der Schaumstoffe, obwohl der Fachmann annehmen mußte, daß der Graphit als Keimbildner wirkt und zu einer unerwünschten Feinzelligkeit des Schaumes und schlechter Verschweißung führen würde. Außerdem lassen sich trotz des Zusatzes von Graphitpartikeln selbstverlöschende Schaumstoffe 45 herstellen, die den Brandtest B2 und in den meisten Fällen auch B1 bestehen.

Aufgrund der Einbindung der Graphitpartikel in die Polymermatrix kommt es zu keinem Abrieb des Graphits und somit zu keiner Verschmutzung beim Arbeiten mit solchen Bauteilen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäudeteilen, zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten sowie als Verpackungsmaterialien verwendet werden.
- 10 Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden. Die genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

- 15 In einem druckfesten Rührkessel werden 0,498 kg EPS-Randfraktion in 16,6 kg Styrol gelöst und 16,6 g pulverförmiges Graphit (Graphitwerk Kropfmühl KG, UF2 96/97), d.h. 0,1 % Graphit, bezogen auf die summierte Styrol- und EPS-Menge, homogen suspendiert
- 20 unter Beimischung von 83,0 Dicumylperoxid und 4,15 g Dibenzoylperoxid, sowie 112,033 g Hexabromcyclododecan (HBCD). Die organische Phase wird in 19,3 l vollentsalztes Wasser in einem 50 l Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 46,127 g Natriumpyrophosphat und 86,348 g Magnesiumsulfat (Bittersalz).
- 25 Die Suspension wird binnen 140 Minuten auf 80°C erhitzt. Dann werden 2,32 g Emulgator K 30/40 (Bayer AG) zugegeben. Nach weiteren 40 Minuten werden 1330 g Pentan zudosiert und bei 126°C auspolymerisiert.
- 30 Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase erhält man homogen gräulich eingefärbte Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 1,18 mm. Die Perlen erreichen nach zweimaligem Vorschäumen mit Wasserdampf ein Litergewicht von 10,0 g. Der Innenwassergehalt ist < 1,5 % und der Reststyrolgehalt < 1000 ppm. Die vorgeschaumten Perlen
- 35 werden mit Wasserdampf zu Schaumstoffblöcken verschweißt. Die Wärmeleitfähigkeit bei einer Dichte von 10 g/l, (Poensgen-Methode), beträgt 42 mW/m·K.

Beispiel 2 (Vergleich)

- 40 Beispiel 1 wurde wiederholt ohne Zugabe von Graphit. Die Wärmeleitzahl bei einer Dichte von 10 g/l betrug 44 mW/m·K.

Beispiel 3

In einem druckfesten Rührkessel wurde eine Mischung aus 150 Teilen vollentsalztem Wasser, 0,1 Teilen Natriumpyrophosphat, 5 100 Teilen Styrol, 0,45 Teilen Benzoylperoxid, 0,15 Teilen tert.-Butylperbenzoat, sowie 5 Teilen Kropfmühl-Pulvergraphit UFZ 99.5, 2 Teilen Hexabromcyclododecan (HBCD) und 0,4 Teilen Dicumylperoxid unter Röhren auf 90°C erhitzt.

- 10 Nach 2 Stunden bei 90°C wurden 4 Teile einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon zugegeben.

Dann wurde weitere 2 Stunden bei 90°C gerührt und 7 Teile einer Mischung aus 80 % n-Pantan und 20 % iso-Pantan zugegeben.

- 15 Anschließend wurde 2 Stunden bei 110°C und schließlich 2 Stunden bei 140°C gerührt.

Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolperlen wurden mit vollentsalztem Wasser gewaschen auf 0,7 - 1,0 mm ausgesiebt und 20 anschließend mit Warmluft getrocknet.

Durch Einwirkung von strömendem Wasserdampf wurden die Perlen vorgeschaumt und nach eintägiger Lagerung durch weitere Behandlung mit Wasserdampf in einer geschlossenen Form zu Schaumstoffblöcken einer Dichte von 15 g/l verschweißt.

Die Messung der Wärmeleitzahlen wurde bei 10°C nach DIN 52612 durchgeführt. Es ergab sich ein Wert von 34 mW/m·K.

30 Beispiel 4

In 17,03 kg Styrol werden 2,55 kg Polystyrol (PS 158 K der BASF) gelöst und 196 g pulverförmiges Graphit (Graphitwerk Kropfmühle KG, UF2 96/97), d.h. 6 % Graphit bezogen auf die summierte 35 Styrol- und Polystyrolmenge, homogen suspendiert unter Beimischung von 59,6 g Dicumylperoxid und 20,4 g Dibenzoylperoxid. Die organische Phase wird in 19,5 l vollentsalztes Wasser in einem 50 l Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 69,8 g Natriumpyrophosphat und 129,5 g Magnesiumsulfat. Man dosiert 40 195,8 g Pantan zur Suspension, welche dann auf 80 °C erhitzt wird. Nach 140 Minuten wird 3,51 g Emulgator K 30/40 (Bayer AG) zugeben. Nach weiteren 30 Minuten wird 1175,1 g Pantan nachdosiert und bei 134 °C auspolymerisiert. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase erhält man homogen dunkel eingefärbte Perlen mit einem 45 mittleren Durchmesser von 0,82 mm. Die Perlen lassen sich mit Wasserdampf auf ein Litergewicht von 10,2 g nach 3 Minuten schäu-

9

men. Die Messung der Wärmeleitzahl wurde an Schaumstoffblöcken bei 10 °C nach DIN 52 612 durchgeführt. Ergebnis siehe Tabelle 1.

Beispiel 5

5

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 4 % Graphit.

Beispiel 6

10 Beispiel 4 wurde wiederholt mit 2 % Graphit.

Beispiel 7

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 1 % Graphit.

15

Beispiel 8

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 0,5 % Graphit.

20 Beispiel 9

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 0,2 % Graphit.

Beispiel 10 (Vergleich)

25

Beispiel 4 wurde ohne Zusatz von Graphit durchgeführt.

Tabelle 1

	Beispiel	Graphit %	Dichte g/l	Wärmeleitzahl mW/m·K
30	4	6	10,2	32
	5	4	10,0	33
35	6	2	10,5	35
	7	1	10,8	36
	8	0,5	10,2	38
	9	0,2	10,0	40
40	10	-	10,2	44

Beispiel 11

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei als Flammenschutzmittelsystem 45 127 g Hexabromcyclododecan und 85 g Dicumyl zugesetzt wurden. Die Polymerisation wurde bei 125°C durchgeführt. Es ergab sich eine

10

Wärmeleitzahl von 34 mW/m·K. Die Brandschutzkla~~sse~~se B 2 wurde erreicht.

Beispiel 12 bis 14

5

Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 220000 (PS 148 H BASF) und einem Gehalt an 2,1 % HBCD und 0,42 % Dicumyl wurde unter Zusatz der in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Graphit als 20%iger batch in Polystyrol in einem beheizten Zweiwellen-10 extruder bei 180°C plastifiziert und durch eine Düsenplatte von 1 mm Durchmesser gepreßt. Die Stränge wurden in einem Wasserbad zum Erstarren gebracht und anschließend mittels rotierender Messer auf eine Teilchengröße von 2x2x2 mm granuliert.

15 6000 g dieses Granulats wurden zusammen mit 21300 g vollentsalztem Wasser, 76 g Natriumpyrophosphat, 155 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat und 50 g einer 40 %igen Lösung eines Alkylenbenzolsulfonates (Mersolat K 30, Bayer AG) in einen 50 l fassenden Rührkessel gegeben.

20

Dieser wurde verschlossen und unter Rühren bei 250 Upm auf 120°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden während einer Dauer von 15 Minuten 500 g eines Gemisches aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan in den Kessel gedrückt und weitere 6 Stunden bei 25 120°C gerührt. Die erhaltenen expandierbaren Perlen wurden gewaschen, gesiebt auf 0,7 - 1 mm, getrocknet und zu Schaumstoffblöcken verarbeitet. Bei einer Dichte von 10,1 g/l ergab sich eine Wärmeleitzahl von 32 mW/m·K. Der B2-Test wurde bestanden.

30 Im Beispiel 13 wurde das Flammenschutzmittel weggelassen. Der B2-Test wurde nicht bestanden.

Im Vergleichsbeispiel 14 wurde der Graphit weggelassen. Die Wärmeleitzahl betrug 43 mW/m·K.

35

Beispiele 15 bis 18

Zu aufgeschmolzenem Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 220000 und einem Gehalt von 2,1 % HBCD und 0,42 % 40 Dicumyl wurden in einem beheizten Zweischnellenextruder bei einer Massetemperatur von etwa 160°C 2 % Graphit sowie 5,0 % einer Mischung aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan zudosiert. Die homogenisierte Mischung wurde bei einer Massetemperatur von 180°C durch eine Düsenplatte von 0,8 mm Düsendurchmesser gepreßt. An 45 die Düsenplatte war ein Unterwassergranulator angebaut. Mittels eines rotierenden Messers wurde bei 5 bar Druck die austretende

11

Schmelze granuliert. Es wurden Perlen mit einem Durchmesser von 1,5 mm erhalten.

In Beispiel 15 wurde auf eine Dichte von 10,3 g/l, in Beispiel 16
5 (bei kürzerer Bedampfungsdauer) auf eine Dichte von 15 g/l ge-
schäumt. Die Wärmeleitzahlen betrugen 34 bzw. 32 mW/m·K. Der
B2-Test wurde jeweils bestanden.

In Beispiel 17 wurde das Flammenschutzmittel weggelassen, in
10 Vergleichsbeispiel 18 auch der Graphit.

Die Wärmeleitzahlen betrugen 34 bzw. 44 mW/m·K. Der B2-Test wurde
jeweils nicht bestanden.

15 Beispiel 19

Polystyrol PS 158 K (BASF AG) wurde zusammen mit 2 % Graphit,
1,4 % HBCD sowie 0,7 % Dicumyl in einen Zweischnecken-Extruder
(ZSK 53) dosiert. Zu der Schmelze im Extruder wurden zusätzlich
20 noch 5 % Pentan zugemischt. Die aus der Extruderdüse austretende
Schmelze wurde mittels eines Unterwassergranulators der Firma
Gala (USA) granuliert. Die Granulierung wurde unter 5 bar Druck
durchgeführt. Dieser Druck wurde über eine Drossel (Schlauch mit
50 m Länge) erzielt, die zwischen Granulierung und Trockner ein-
25 gebaut war. Es wurde perlörmiges schwarzes Granulat erhalten mit
einem mittleren Durchmesser von etwa 1,5 mm. Durch Aufschäumen
und Versintern der Schaumpartikel hergestellte Formteile besaßen
bei einer Dichte von 13 g/l eine Wärmeleitfähigkeit von 35 mW/m·K.

30 Vergleichsbeispiel 20

Oberflächenbeschichtung mit Graphit

In einem Mischaggregat wurden vorgeschaumte EPS-Perlen mit 2,0 %
Graphit versetzt. Es zeigte sich eine unvollständige Beschichtung
35 und ungleichmäßige Verteilung des Graphits auf der Perlenoberfläche.
Bei der Weiterverarbeitung wurde ein starker Abrieb des Gra-
phits von der Perlenoberfläche beobachtet. Durch den Einsatz von
Bindemitteln (Glyzerinstearat, Weißöl) konnte keine qualitative
Verbesserung der Beschichtungsergebnisse erreicht werden. Die
40 Verschweißung der Formteile war unbefriedigend.

Patentansprüche

1. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die zu Schaumstoffen mit einer Dichte von $\leq 35 \text{ g/l}$ verarbeitet werden können, dadurch gekennzeichnet, daß sie Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten.
2. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,05 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel enthalten.
3. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 8 Gew.-% Graphit enthalten.
4. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Graphit eine Partikelgröße von 2,5 bis 12 μm aufweist.
5. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von $\geq 70 \text{ Gew.-\%}$ als Flammeschutzmittel enthalten und zu selbstverlöschenden Schaumstoffen verarbeitet werden können, die den Brandtest B2 (nach DIN 4102) bestehen.
6. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,6 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt von $\geq 70 \text{ Gew.-\%}$ als Flammeschutzmittel und 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung als Flammeschutzsynergist enthalten.
7. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Bromverbindung ausgewählt ist aus bromierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen, vorzugsweise Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan oder Pentabromphenylallylether.
8. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Flammeschutzsynergist Dicumyl oder Dicumylperoxid ist.

13

9. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Treibmittel 3 bis 10 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffs mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen enthalten.
5
10. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Graphitpartikel und Treibmittel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze
10 ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.
11. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Graphitpartikel mit geschmolzenem, treib-
15 mittelhaltigem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.
12. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in
20 einem Extruder Graphitpartikel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt, die Schmelze danach ausgepreßt, abgekühlt und granuliert und das Granulat in wäßriger Suspension mit Treibmittel nachimprägniert wird.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Fußpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1 auf eine Dichte von ≤ 35 g/l aufgeschäumt werden.
- 30 14. Polystyrolpartikelschaumstoffe einer Dichte von ≤ 35 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß sie in homogener Verteilung 0,05 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel enthalten, und daß ihre Wärmeleitfähigkeit so weit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18164), Teil 1, Tab. 4) genügen.
35
15. Polystyrolpartikelschaumstoffe mit einer Dichte von ≤ 35 g/l, enthaltend - jeweils bezogen auf das Polymere -
40 2 bis 25 Gew.-% Graphitpartikel,
0,6 bis 5 Gew.-% einer organischen Bromverbindung mit
einem Bromgehalt von ≥ 70 Gew.-%,
0,1 bis 1,0 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen Verbindung,
- 45 dadurch gekennzeichnet, daß sie selbstverlöschend sind und den Brandtest B 2 (nach DIN 4102) erfüllen, und daß ihre Wärmeleitfähigkeit so weit erniedrigt ist, daß sie den Anforde-

14

rungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164, Teil 1,
Tab. 4) genügen.

16. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach den An-
sprüchen 14 und 15 zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäude-
teilen.
17. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach den An-
sprüchen 14 und 15 zur thermischen Isolierung von Maschinen
und Haushaltsgeräten.
18. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach den An-
sprüchen 14 und 15 als Verpackungsmaterialien.

15**20****25****30****35****40****45**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter	national Application No
PCT/EP 97/02458	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08J9/16 C08J9/00 C08J9/14 // (C08J9/16, C08L25:04)			
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08J			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
E	WO 97 45477 A (BASF AG ; HAHN KLAUS (DE); LAMPRECHT JOSEF (DE); WASSMER KARL HEINZ) 4 December 1997 see the whole document ----	1-18	
X	WO 96 34039 A (DOW CHEMICAL CO) 31 October 1996 see claims 1,4,12,17 ----	1-18	
X	EP 0 372 343 A (DOW CHEMICAL CO) 13 June 1990 cited in the application see the whole document ----	1-5,7, 9-14, 16-18	
X	GB 1 048 865 A (HOLL & AL.) 23 November 1966 see page 2, line 111-114 see claims 1-4,6,9,10,16 ----	1-4 -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 29 January 1998		Date of mailing of the international search report 05/02/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Oudot, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	inal Application No
PCT/EP 97/02458	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 296 16 361 U (BASF AG) 7 November 1996 see page 2, line 14-23 see claims ----	1-9
A	DE 296 16 362 U (BASF AG) 7 November 1996 see claims ----	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 8, 23 February 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 50820, MISHIMA, SEIZO ET AL: "Carbon black-containing polystyrene beads" XP002051838 see abstract & JP 61 171 705 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte... **rial Application No**

PCT/EP 97/02458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9745477 A	04-12-97	NONE	
WO 9634039 A	31-10-96	US 5679718 A NO 974942 A WO 9634038 A US 5674916 A	21-10-97 24-10-97 31-10-96 07-10-97
EP 0372343 A	13-06-90	AU 4754090 A CA 2003920 A DK 99491 A HU 212985 B JP 4502173 T NO 173658 C WO 9006339 A	26-06-90 25-05-90 23-07-91 28-01-97 16-04-92 12-01-94 14-06-90
GB 1048865 A		BE 651512 A DE 1270279 B DE 1504711 A FR 1404270 A NL 6409343 A,B	20-11-69 05-11-65 18-02-65
DE 29616361 U	07-11-96	NONE	
DE 29616362 U	07-11-96	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02458

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J9/16 C08J9/00 C08J9/14 // (C08J9/16, C08L25:04)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 97 45477 A (BASF AG ; HAHN KLAUS (DE); LAMPRECHT JOSEF (DE); WASSMER KARL HEINZ) 4.Dezember 1997 siehe das ganze Dokument ---	1-18
X	WO 96 34039 A (DOW CHEMICAL CO) 31.Okttober 1996 siehe Ansprüche 1,4,12,17 ---	1-18
X	EP 0 372 343 A (DOW CHEMICAL CO) 13.Juni 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5,7, 9-14, 16-18
X	GB 1 048 865 A (HOLL & AL.) 23.November 1966 siehe Seite 2, Zeile 111-114 siehe Ansprüche 1-4,6,9,10,16 ---	1-4 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. Januar 1998

05/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern:	ales Aktenzeichen
PCT/EP	97/02458

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 296 16 361 U (BASF AG) 7.November 1996 siehe Seite 2, Zeile 14-23 siehe Ansprüche ---	1-9
A	DE 296 16 362 U (BASF AG) 7.November 1996 siehe Ansprüche ---	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 8, 23.Februar 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 50820, MISHIMA, SEIZO ET AL: "Carbon black-containing polystyrene beads" XP002051838 siehe Zusammenfassung & JP 61 171 705 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen..., die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	als Aktenzeichen
PCT/EP 97/02458	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9745477 A	04-12-97	KEINE	--
WO 9634039 A	31-10-96	US 5679718 A NO 974942 A WO 9634038 A US 5674916 A	21-10-97 24-10-97 31-10-96 07-10-97
EP 0372343 A	13-06-90	AU 4754090 A CA 2003920 A DK 99491 A HU 212985 B JP 4502173 T NO 173658 C WO 9006339 A	26-06-90 25-05-90 23-07-91 28-01-97 16-04-92 12-01-94 14-06-90
GB 1048865 A		BE 651512 A DE 1270279 B DE 1504711 A FR 1404270 A NL 6409343 A,B	20-11-69 05-11-65 18-02-65
DE 29616361 U	07-11-96	KEINE	
DE 29616362 U	07-11-96	KEINE	